

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
11. Juli 2002 (11.07.2002)

PCT

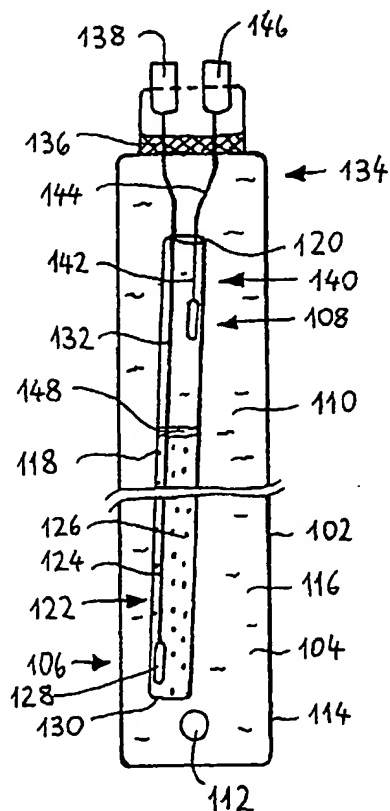
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/054056 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **G01N 27/46**, (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
27/30 **US**): **METTLER-TOLEDO GMBH** [CH/CH]; Im Langacher, CH-8606 Greifensee (CH).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/IB01/02330 (72) Erfinder; und
- (22) Internationales Anmeldedatum: 6. Dezember 2001 (06.12.2001) (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **Ammann, Jürgen** [DE/CH]; Limmattalerstrasse 47, CH-8049 Zürich (CH).
- (25) Einreichungssprache: Deutsch (74) Gemeinsamer Vertreter: **METTLER-TOLEDO GMBH**; Patentstelle, Im Langacher, CH-8606 Greifensee (CH).
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DE (Gebrauchsmuster), DK, DM, DZ, EC,
- (30) Angaben zur Priorität: 101 00 239.4 5. Januar 2001 (05.01.2001) DE

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR DETERMINING THE REMAINING OPERATION PERIOD OF A POTENTIOMETRIC MEASURING PROBE, DEVICE FOR CARRYING OUT SAID METHOD AND THE USE THEREOF

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG EINER RESTBETRIEBSDAUER EINER POTENTIOMETRISCHEN MESSSONDE, VORRICHTUNG ZUR DURCHFÜHRUNG DES VERFAHRENS UND IHRE VERWENDUNG



(57) Abstract: The invention relates to a method for determining the remaining operation period of a potentiometric measuring probe that comprises an electrolyte (110) and a primary reference element (106) and a secondary reference element (108) that are arranged in such a way that a depletion (148) of the electrolyte progressing from an opening (112) of the measuring probe reaches the secondary reference element before the primary reference element. According to the invention, the potential difference between the primary reference element and the secondary reference element is monitored for fulfillment of a predefined tolerance criterion. When said tolerance criterion is violated, a basic operation period lapsed since the measuring probe has been put into service is determined and the remaining operation period is calculated on the basis thereof.

(57) Zusammenfassung: Bei einem Verfahren zur Bestimmung einer Restbetriebsdauer einer potentiometrischen Messsonde mit einem Elektrolyten (110) sowie einem primären Bezugselement (106) und einem sekundären Bezugselement (108), welche derart angeordnet sind, dass eine von einer Öffnung (112) der Messsonde ausgehend fortschreitende Verarmung (148) des Elektrolyten das sekundäre Bezugselement vor dem primären Bezugselement erreicht, wird die zwischen primärem Bezugselement und sekundärem Bezugselement vorliegende Potentialdifferenz auf Einhaltung eines vordefinierten Toleranzkriteriums überwacht. Bei Verletzung des Toleranzkriteriums wird eine seit Inbetriebnahme der Messsonde verflossene Grundbetriebsdauer ermittelt und daraus die Restbetriebsdauer der Messsonde berechnet.

WO 02/054056 A1



EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

- (84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Verfahren zur Bestimmung einer Restbetriebsdauer einer potentiometrischen Messsonde, Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens und ihre Verwendung

Technisches Gebiet

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Bestimmung einer Restbetriebsdauer einer potentiometrischen Messsonde gemäss dem Oberbegriff des Anspruches 1 sowie eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens und ihre Verwendung.

Stand der Technik

- 10 Eine weit verbreitete Art von Messsonden für potentiometrische Messungen von Ionenkonzentrationen oder von Redoxpotentialen ist mit einem Diaphragma aus einem porösen Material ausgestattet, über das ein in der Messsonde enthaltener, allgemein in flüssiger Form vorliegender Bezugs- und/oder Brückenelektrolyt mit einer Messlösung in Kontakt bringbar ist. Insbesondere beim Einsatz für die Prozessüberwachung
15 und/oder Prozesssteuerung bei chemischen oder mikrobiologischen Verfahren können Verschmutzungen des Diaphragmas auftreten, die zu einer Verfälschung des Messergebnisses führen.

- Aus der DE 3405431 C2 ist eine Messsonde ohne Diaphragma bekannt, welche für
20 Verschmutzungen wesentlich weniger anfällig ist. Die dort beschriebene Messsonde hat ein Gehäuse aus elektrisch isolierendem Material, wobei das Gehäuse mindestens einen Hohlraum zur Aufnahme eines Bezugselementes und einen Elektrolyten sowie mindestens eine Öffnung aufweist, durch die der Elektrolyt mit einer ausserhalb des Gehäuses befindlichen Messlösung in Kontakt bringbar ist. Der Hohlraum ist mit
25 einem ionendurchlässigen hochviskosen mikroporösen Polymer ausgefüllt, wobei das Polymer und der Elektrolyt zusammen eine Füllmasse bilden. Durch diese Bauweise ist eine hohe Konstanz des am Bezugselement messbaren Potentials auch bei stark verschmutzten Messlösungen gewährleistet, und überdies ist die Messsonde mit Drücken von wesentlich mehr als 10 bar belastbar.

30

Ein bekanntes Problem bei Messsonden dieser Gattung besteht darin, dass mit fortschreitender Betriebsdauer der anfänglich im Polymer befindliche Elektrolyt zunehmend in die Messlösung übertritt, wodurch sich im Polymer eine im Inneren des Ge-

häuses fortschreitende Verarmung an Elektrolyten ergibt, die auch als Alterungsprozess der Messsonde bezeichnet wird. Wenn die Verarmung an Elektrolyten schliesslich das Bezugselement erreicht, stellt sich eine unerwünschte Veränderung des am Bezugselement abgreifbaren Potentials ein. Zur Vermeidung verfälschter Messergebnisse ist es deshalb erforderlich, den Alterungsprozess der Messsonde zu überwachen. Insbesondere sollte eine bevorstehende Ankunft der Verarmung am Bezugselement rechtzeitig, das heisst zu einem Zeitpunkt, in dem noch eine angemessene Restbetriebsdauer verbleibt, erkennbar sein.

Zur Lösung dieses Problems ist in der DE 3405431 C2 vorgesehen, dass der Elektrolyt eine Suspension von homogen verteilten Partikeln eines Neutralsalzes mit Ionen gleicher Überföhrungszahl in einer wässrigen Lösung des Neutralsalzes ist, wobei das Polymer und die Neutralsalzsuspension zusammen ein Gel bilden, das eine Trübung durch die Neutralsalzpartikeln aufweist. Durch diese Ausbildung lässt sich der Alterungszustand der bekannten Messsonde visuell feststellen, da die Trübung des Polymers mit fortschreitender Alterung abnimmt. Der Grund für diese Abnahme liegt darin, dass die feinverteilten Neutralsalzpartikeln laufend in Lösung gehen, bis im Endzustand eine Lösung vorliegt, die im wesentlich keine suspendierten Neutralsalzpartikeln enthält und dementsprechend eine stark verminderte Trübung aufweist. Dabei wurde festgestellt, dass zwischen einem in ursprünglichem Zustand vorliegenden Bereich des Gels, in dem die Neutralsalzpartikeln homogen suspendiert sind, und einem zweiten Bereich, in dem die Neutralsalzpartikeln in Lösung gegangen sind, sich eine deutlich sichtbare Verarmungsfront ausbildet, deren Fortschreiten auf einem von der Öffnung des Gehäuses bis hin zum Bezugselement föhrenden Verarmungsweg visuell verfolgt werden kann. Aus der Lage der Verarmungsfront und ihrer Wandergeschwindigkeit kann auf den Alterungszustand beziehungsweise auf die Geschwindigkeit der Alterung und damit auf die Restbetriebsdauer geschlossen werden.

Ein Nachteil der aus der DE 3405431 C2 bekannten Messsonde besteht jedoch darin, dass zur Überwachung des Alterungszustandes beziehungsweise zur Bestimmung der Restbetriebsdauer der Messsonde ein einwandfreier visueller Zugang zum Hohlraum der Messsonde erforderlich ist. Dies schliesst einerseits die Verwendung eines nicht durchsichtigen Gehäuses aus und ergibt andererseits Probleme bei einer Ver-

schmutzung eines an sich durchsichtigen Gehäuses. Ein weiteres und gravierendes Problem stellt die Verfärbung oder Verschmutzung des im Hohlraum befindlichen Gels, beispielsweise durch aus der Messlösung eindiffundierenden Farbstoff oder durch aus der Lösung eingeschleppte Schmutzpartikel dar, welche die visuelle Erkennung der Verarmungsfront praktisch verunmöglichen können. Nachteilig ist überdies, dass zwecks Sichtbarmachung der Verarmungsfront ein als Suspension von homogen verteilten Partikeln eines Neutralsalzes mit Ionen gleicher Überföhrungszahl in einer wässrigen Lösung des Neutralsalzes vorliegender Elektrolyt vorzusehen ist, was insbesondere die Verwendung anders ausgebildeter Elektrolyten ausschliesst.

Darstellung der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, eine verbessertes Verfahren zur Bestimmung der Restbetriebsdauer anzugeben, bei welchem die obigen Nachteile vermieden werden.

Weitere Aufgaben der Erfindung bestehen darin, eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens bereitzustellen und eine Verwendung der Vorrichtung anzugeben.

Gelöst wird diese Aufgabe durch das im Anspruch 1 definierte Verfahren sowie durch die im Anspruch 15 definierte Vorrichtung beziehungsweise das im Anspruch 16 definierte Verfahren.

Beim erfindungsgemässen Verfahren zur Bestimmung einer Restbetriebsdauer einer potentiometrischen Messsonde, welche einen Elektrolyten sowie ein primäres Bezugselement und ein sekundäres Bezugselement aufweist, welche derart angeordnet sind, dass eine von einer Öffnung der Messsonde ausgehend fortschreitende Verarmung des Elektrolyten das sekundäre Bezugselement vor dem primären Bezugselement erreicht, wird die zwischen primärem Bezugselement und sekundärem Bezugselement vorliegende Potentialdifferenz auf Einhaltung eines vordefinierten Toleranzkriteriums überwacht. Bei Verletzung des Toleranzkriteriums wird eine seit Inbetriebnahme der Messsonde verflossene Grundbetriebsdauer ermittelt und daraus die Restbetriebsdauer der Messsonde berechnet.

Dadurch, dass beim erfindungsgemässen Verfahren eine visuelle Zugänglichkeit des Hohlraums nicht erforderlich ist, lässt sich das Verfahren insbesondere auch bei

Messsonden mit einem nicht durchsichtigen Gehäuse oder bei Messsonden, die in einer Armatur eingebaut sind, anwenden. Darüber hinaus ist das Verfahren auch bei Messsonden mit verschmutztem Gehäuse durchführbar, was beispielsweise beim Einsatz im Zusammenhang mit verschmutzten oder schaumhaltigen Messlösungen vorteilhaft ist. Da es zudem nicht erforderlich ist, zwecks Sichtbarmachung der Verarmungsfront einen als Suspension von homogen verteilten Partikeln eines Neutralsalzes mit Ionen gleicher Überföhrungszahl in einer wässrigen Lösung des Neutralsalzes vorliegender Elektrolyt vorzusehen, wird der Anwendungsbereich des Verfahrens zusätzlich erweitert. Insbesondere kann es auch bei Messsonden, deren Elektrolyt als gesättigte oder annähernd gesättigte Lösung eines Neutralsalzes in einem geeigneten Lösungsmittel, beispielsweise als annähernd gesättigte Lösung von Kaliumchlorid in Wasser vorliegt, angewendet werden. Dadurch, dass man bei Verletzung des Toleranzkriteriums eine seit Inbetriebnahme der Messsonde verflossene Grundbetriebsdauer ermittelt und daraus die Restbetriebsdauer der Messsonde berechnet, lässt sich die unter den verwendeten Betriebsbedingungen herrschende Alterungsgeschwindigkeit der überwachten Messsonde mitberücksichtigen und damit die Zuverlässigkeit der ermittelten Restbetriebsdauer erhöhen.

Die erfindungsgemässe Vorrichtung weist eine potentiometrische Messsonde mit einem Elektrolyten sowie einem primären Bezugselement und einem sekundären Bezugselement auf, welche derart angeordnet sind, dass eine von einer Öffnung der Messsonde ausgehend fortschreitende Verarmung des Elektrolyten das sekundäre Bezugselement vor dem primären Bezugselement erreicht. Ausserdem sind Zeiterfassungsmittel zur Erfassung einer seit Inbetriebnahme der Messsonde verflossenen Betriebsdauer, Überwachungsmittel zur Überwachung der zwischen primärem Bezugselement und sekundärem Bezugselement vorliegenden Potentialdifferenz sowie Rechenmittel zur Berechnung der Restbetriebsdauer der Messsonde vorgesehen. Die berechnete Restbetriebsdauer kann mit üblichen Mitteln zur Anzeige gebracht und/oder weiterverarbeitet werden.

Die erfindungsgemässe Vorrichtung kann mit Vorteil zur Prozessüberwachung und/oder Prozesssteuerung verwendet werden.

Vorteilhafte Ausführungsformen des Verfahrens sind in den abhängigen Ansprüchen beschrieben.

Bei der Ausführungsform nach Anspruch 2 führt eine Verletzung des Toleranzkriteriums zur Auslösung eines Warnsignals. Dieses Warnsignal kann beispielsweise als optische und/oder akustische Anzeige, insbesondere als Aufforderung zur Einplanung geeigneter Massnahmen wie Wartung oder Ersatz der Messsonde, ausgestaltet sein.

Die Überwachung der Potentialdifferenz erfolgt gemäss Anspruch 3 im wesentlichen kontinuierlich. Alternativ kann die Potentialdifferenz gemäss Anspruch 4 in zeitlichen Abständen, beispielsweise periodisch überwacht werden.

Gemäss Anspruch 5 ist vorgesehen, dass beim Überwachen der Potentialdifferenz eine Signalfilterung vorgenommen wird. Dies ist besonders vorteilhaft, wenn die Potentialdifferenz einen fluktuierenden oder verrauschten zeitlichen Verlauf aufweist.

Grundsätzlich bestehen verschiedene Möglichkeiten zur Festlegung eines Toleranzkriteriums beziehungsweise zur Definition, was als Verletzung des Toleranzkriteriums betrachtet wird. Gemäss Anspruch 6 wird als Verletzung des Toleranzkriteriums der Austritt des Absolutbetrages der Potentialdifferenz aus einem vordefinierten Toleranzbereich verwendet. Gemäss Anspruch 7 wird als Verletzung des Toleranzkriteriums das Durchschreiten eines oder mehrerer vordefinierter Toleranzwerte durch den Absolutbetrag der ersten zeitlichen Ableitung der Potentialdifferenz verwendet, das heisst es wird überwacht. Gemäss Anspruch 8 wird als Verletzung des Toleranzkriteriums das Durchschreiten eines oder mehrerer vordefinierter Toleranzwerte durch den Absolutbetrag der zweiten zeitlichen Ableitung der Potentialdifferenz verwendet.

Prinzipiell kann aus der Grundbetriebsdauer, welche bei Verletzung des Toleranzkriteriums seit Inbetriebnahme der Messsonde verflossen ist, die Restbetriebsdauer der Messsonde auf verschiedene Arten berechnet werden. Beispielsweise wird gemäss Anspruch 9 die Restbetriebsdauer durch Multiplikation der Grundbetriebsdauer mit einem vordefinierten Multiplikator berechnet.

Vorteilhafterweise wird gemäss Anspruch 10 die Potentialdifferenz nach erfolgter Verletzung des Toleranzkriteriums auf Einhaltung eines vordefinierten Alarmkriteriums überwacht und bei Verletzung des Alarmkriteriums die Restbetriebsdauer auf Null gesetzt. Insbesondere kann gemäss Anspruch 11 vorgesehen sein, dass eine Verletzung des Alarmkriteriums zur Auslösung eines Alarmsignals führt. Diese Ausführungsformen gewähren eine zusätzliche Betriebssicherheit. Insbesondere lässt sich damit vermeiden, dass infolge einer nicht erkannten oder nicht beachteten Anzeige der Restbetriebsdauer die Messsonde verwendet wird, nachdem die Verarmung des Elektrolyten bereits am primären Bezugselement angelangt ist.

Zur Festlegung des Alarmkriteriums beziehungsweise zur Definition, was als Verletzung des Alarmkriteriums betrachtet wird, bestehen analog zum Toleranzkriterium verschiedene Möglichkeiten, wobei bevorzugte Ausführungsformen in den Ansprüchen 12 bis 14 definiert sind.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

Ausführungsbeispiele der Erfindung werden nachfolgend anhand der Zeichnungen näher beschrieben, dabei zeigen:

Figur 1 eine als Bezugselektrode ausgebildete Messsonde, im Längsschnitt;

Figur 2 eine Messsonde mit verlängertem Verarmungsweg, in verkürzter Darstellung, im Längsschnitt;

Figur 3 den oberen Teil einer weiteren Messsonde mit verlängertem Verarmungsweg, im Längsschnitt;

Figur 4 beispielhafte Verläufe der Potentiale des beiden Bezugselemente sowie der Potentialdifferenz als Funktion der Betriebsdauer;

Figur 5 den Verlauf des Absolutbetrags der Potentialdifferenz der Figur 4 als Funktion der Betriebsdauer;

Figur 6 einen beispielhaften Verlauf des Absolutbetrags der ersten Ableitung der Potentialdifferenz als Funktion der Betriebsdauer;

Figur 7 einen beispielhaften Verlauf des Absolutbetrags der ersten Ableitung der Potentialdifferenz als Funktion der Betriebsdauer.

Wege zur Ausführung der Erfindung

Die Figur 1 zeigt eine als Bezugselektrode ausgebildete Messsonde mit einem üblicherweise als Elektrodenschaft bezeichneten rohrartigen Gehäuse 2 aus elektrisch isolierendem Material, beispielsweise aus Glas oder aus einem Kunststoff wie einem Polyaryletherketon (PAEK), insbesondere Polyetheretherketon (PEEK). Das Gehäuse 2 weist einen Hohlraum 4 auf, welcher ein primäres Bezugselement 6, ein sekundäres Bezugselement 8 sowie einen Elektrolyten 10 enthält. Eine Öffnung 12 des Gehäuses 2 ist dazu vorgesehen, beim Eintauchen der Messsonde in eine in der Figur nicht dargestellte Messlösung den Elektrolyten 10 mit der Messlösung in Kontakt zu bringen. Im gezeigten Beispiel ist die Öffnung 12 durch eine durchgehende Bohrung in einem endständigen Bereich 14 des Gehäuses 2 gebildet. Der Hohlraum 4 ist mit einem ionendurchlässigen hochviskosen mikroporösen Polymer ausgefüllt, welches zusammen mit dem Elektrolyten 8 eine Füllmasse 16 bildet. Um ein Ausfließen der Füllmasse 16 durch die Öffnung 12 zu verhindern, sollte die Füllmasse bei den vorgesehenen Betriebstemperaturen der Messsonde zähflüssig oder sogar fest sein. Diesbezüglich hat sich als die Füllmasse bildendes Polymer ein Copolymer von Acrylamid und N,N¹-Methylen-bis-acrylamid bewährt.

Das primäre Bezugselement 6 ist als einseitig offene Patrone 18 ausgebildet, welche eine Primärelektrode 20 mit bekanntem Potential enthält. Beispielsweise ist die Primärelektrode als Ag/AgCl-Elektrode ausgestaltet, die einen chlorierten Silberdraht 22 aufweist, der in einen Primärelektrolyten 24 eingetaucht ist. Um ein Ausfließen des Primärelektrolyten 24 am offenen Ende 26 der Patrone 18 zu verhindern, ist dieser in die Poren eines ionendurchlässigen mikroporösen Polymers, vorzugsweise desselben wie es Bestandteil der Füllmasse 16 ist, eingeschlossen. In dem dem offenen Ende 26 gegenüberliegenden Teil des primären Bezugselementes 6 ist ein über eine drahtförmige Zuleitung 28, beispielsweise einen Platindraht, mit der Primärelektrode

20 verbundener Steckkontakt 30 vorgesehen, über den eine Verbindung mit im Kopf-
teil 32 oder ausserhalb des Gehäuses 2 angeordneten Anschlusselementen herge-
stellt werden kann. Ausserdem ist innerhalb des primären Bezugselementes 6 eine
Dichtung 34, beispielsweise eine Glas- oder Kunststoffdichtung vorgesehen, durch
5 die eine Berührung des Steckkontaktes 30 mit dem Primärelektrolyten 24 verhindert
wird. Anstelle der endständigen Öffnung 26 kann gewünschtenfalls eine laterale Öff-
nung vorgesehen sein.

Im Beispiel der Figur 1 ist das sekundäre Bezugselement 8 im wesentlichen identisch
10 ausgebildet wie das primäre Bezugselement 6 und beinhaltet dementsprechend eine
Patrone 36 mit einem offenen Ende 38, welche eine als Ag/AgCl-Elektrode aus-
gestaltete Sekundärelektrode 40 mit einem chlorierten Silberdraht 42 aufweist, der in ei-
nen Sekundärelektrolyten 44 eingetaucht ist. Der Sekundärelektrolyt 44 ist in die Po-
ren eines ionendurchlässigen mikroporösen Polymers, vorzugsweise desselben wie
15 es Bestandteil der Füllmasse 16 ist, eingeschlossen. Ausserdem weist das sekundäre
Bezugselement 8 einen über eine drahtförmige Zuleitung 46, beispielsweise einen
Platindraht, mit der Sekundärelektrode 40 verbundenen Steckkontakt 48 vorgesehen,
über den eine Verbindung mit im Kopfteil 32 oder ausserhalb des Gehäuses 2 ange-
ordneten Anschlusselementen hergestellt werden kann. Innerhalb des sekundären
20 Bezugselementes 8 ist überdies eine Dichtung 50, beispielsweise eine Glas- oder
Kunststoffdichtung vorgesehen, durch die eine Berührung des Steckkontaktes 48 mit
dem Sekundärelektrolyten 44 verhindert wird.

Wie aus der Figur 1 hervorgeht, sind primäres Bezugselement 6 und sekundäres Be-
25 zugselement 8 längsverschoben zueinander angeordnet, wobei das offene Ende 26
der primären Bezugselementes 6 weiter entfernt von der Öffnung 12 ist als das offene
Ende 38 des sekundären Bezugselementes 8. Wie nachfolgend noch näher erläutert
wird, bewirkt die beschriebene Anordnung, dass eine von der Öffnung 12 bis zum
primären Bezugselement 6 fortschreitende Verarmung an Elektrolyten 10 das sekun-
30 däre Bezugselement 8 vor dem primären Bezugselement 6 erreicht.

Der Elektrolyt 10 und vorzugsweise auch der Primärelektrolyt 24 und der Sekundäre-
lektrolyt 44 beinhaltet vorzugsweise eine Suspension von feinteiligen Kaliumchlorid-

Partikeln in einer wässrigen Kaliumchloridlösung, wobei die Menge des suspendierten Kaliumchlorids mindestens 30, beispielsweise 30 bis 1500, vorzugsweise 100 bis 800, insbesondere 200 bis 400, Prozent, bezogen auf das Trockengewicht des Polymers beträgt. Anstelle einer wässrigen kann auch eine teilwässrige Kaliumchloridlösung verwendet werden, beispielsweise eine Lösung von Kaliumchlorid in einem Gemisch von Wasser und Glycerin oder Äthylenglykol, wodurch eine Verringerung des Wasserdampfpartialdruckes erreicht wird, was insbesondere für den Einsatz bei einer erhöhten Betriebstemperatur erwünscht ist. Alternativ können der Elektrolyt 10 und/oder der Primärelektrolyt 24 und/oder der Sekundärelektrolyt 44 zusammen mit dem Polymer einen Festkörperelektrolyten bilden.

Mit zunehmender Alterung bzw. fortschreitender Betriebsdauer der Messsonde tritt der anfänglich in der Füllmasse 16 befindliche Elektrolyt 10, d.h. die Kalium- und Chloridionen, zunehmend in die Messlösung über, wodurch sich im Hohlraum 4 eine von der Öffnung 12 her ins Innere der Messsonde fortschreitende Verarmungsfront 52 ausbildet. Die Verarmungsfront stellt dabei eine Grenze zwischen einem verarmten Teil 54 der Füllmasse 16, in welchem die Kaliumchloridpartikeln aufgelöst wurden, und einem nicht verarmten Teil 56 dar, in welchem noch Kaliumchloridpartikeln vorhanden sind.

20

Anstelle der Suspension von Kaliumchloridpartikeln kann als Elektrolyt auch eine annähernd gesättigte Lösung, beispielsweise eine ungefähr 3-molare wässrige Lösung von Kaliumchlorid verwendet werden. Dies führt allerdings zum Nachteil einer verkürzten Standzeit, da der in der Füllmasse 16 anfänglich verteilte Vorrat an Kaliumchlorid geringer ist als bei einem als Suspension vorliegenden Elektrolyten.

25

Im Beispiel der Figur 1 schreitet die Verarmungsfront 52 im wesentlichen entlang der Längsachse A des Gehäuses 2 fort. Nachdem die Verarmungsfront 52, wie in der Figur 1 dargestellt, das offene Ende 38 des sekundären Bezugselementes 8 erreicht und bereits überschritten hat, stellt sich auch im Inneren des sekundären Bezugselementes 8, d.h. im Sekundärelektrolyten 44 eine Verarmung ein. Als Folge hiervon ergibt sich eine Veränderung des bis anhin konstanten Potentials V_2 der Sekundärelektrode 40. Im weiteren Verlauf würde die Verarmungsfront 52 auch das primäre

30

Bezugselement 6 erreichen und dort eine Veränderung des Potentials V_1 der Primärelektrode 20 hervorrufen.

Die Figur 2 zeigt eine Messsonde mit stark verlängertem Verarmungsweg. Die Messsonde weist ein rohrartiges Gehäuse 102 aus elektrisch isolierendem Material, beispielsweise aus Glas oder aus einem Kunststoff wie einem Polyaryletherketon (PAEK), insbesondere Polyetheretherketon (PEEK). Ein Hohlraum 104 des Gehäuses 102 enthält ein primäres Bezugselement 106, ein sekundäres Bezugselement 108 sowie einen Elektrolyten 110 auf, wobei eine Öffnung 112 in einem Endbereich 114 des Sondengehäuses 102 vorgesehen ist. Der Hohlraum 104 ist mit einem ionendurchlässigen hochviskosen mikroporösen Polymer ausgefüllt, welches zusammen mit dem Elektrolyten 110 eine Füllmasse 116 bildet, die vorzugsweise dieselbe Zusammensetzung aufweist wie im Ausführungsbeispiel der Figur 1.

Wie aus der Figur 2 hervorgeht, beinhaltet das patronenförmig ausgebildete primäre Bezugselement 106 ein einseitig offenes Innenrohr 118, welches im wesentlichen parallel zur Längsachse des Gehäuses 102 angeordnet ist, wobei das offene Ende 120 des Innenrohres 118 von der Öffnung 112 des Sondengehäuses 102 abgewandt ist. Das primäre Bezugselement 106 enthält eine Primärelektrode 122 mit bekanntem Potential, wobei diese im gezeigten Beispiel als Ag/AgCl-Elektrode ausgestaltet ist, die einen endständig chlorierten Silberdraht 124 aufweist, der in einen Primärelektrolyten 126 eingetaucht ist. Um ein Ausfließen des Primärelektrolyten 126 am offenen Ende 120 des Innenrohres 118 zu verhindern, ist dieser in die Poren eines ionendurchlässigen mikroporösen Polymers, vorzugsweise desselben wie es Bestandteil der Füllmasse 116 ist, eingeschlossen. Der chlorierte Endabschnitt 128 des Silberdrahtes 124 ist vorteilhafterweise in der Nähe des verschlossenen Endes 130 des Innenrohres 118 angeordnet. Eine drahtförmige Zuleitung 132, beispielsweise ein Platindraht, führt vom Silberdraht 124 über eine im Kopfteil 134 des Gehäuses 102 angeordnete Dichtung 136, beispielsweise eine Glas- oder Kunststoffdichtung, zu einem externen Steckkontakt 138.

Das sekundäre Bezugselement 108 ist im endnahen Bereich des Innenrohres 118 angeordnet und umfasst eine Sekundärelektrode 140 mit einem endständig chlorier-

ten Silberdraht 142, der in einen nahe beim offenen Ende 120 des Innenrohres 118 befindlichen Teil des Primärelektrolyten 126 getaucht ist, welcher somit auch als Sekundärelektrolyt wirkt. Die Sekundärelektrode 140 ist über eine drahtförmige Zuleitung 144 über die im Kopfteil 134 des Gehäuses 102 angeordnete Dichtung 136 mit einem externen Steckkontakt 146 verbunden.

Aus der Figur 2 ist ersichtlich, dass der Verarmungsweg von der Öffnung 112 zunächst nach oben bis zum offenen Ende 120 des Innenrohres 118 und von dort innerhalb des Innenrohres 118 nach unten bis annähernd an das verschlossene Ende 130 führt. In der Figur 2 ist eine bereits bis ins Innenrohr 118 fortgeschrittene Verarmungsfront 148 dargestellt.

Alternativ zur Ausgestaltung der Figur 2 kann gemäss der Figur 3 die Sekundärelektrode 140a ausserhalb des Innenrohres 118 angeordnet sein, wobei der endständig chlorierte Silberdraht 142a vorzugsweise in einen unmittelbar ausserhalb des offenen Endes 120 befindlichen Teil des Elektrolyten 110 eingetaucht ist.

Anstelle der in den Figuren dargestellten Drahtelektroden können an sich bekannte Leiterbahnelektroden vorgesehen sein, welche entsprechend der Anordnung nach einem der obigen Ausführungsbeispiele auf der inneren oder äusseren Wandfläche eines patronenförmigen Bezugselementes oder auf der inneren Wandfläche des Sondengehäuses aufgebracht sein können.

Neben den oben beschriebenen, als Bezugselektroden für die Messung von Ionenkonzentrationen oder Redoxpotentialen ausgebildeten Ausgestaltungen kann die erfindungsgemässe Messsonde auch als Einstabmesskette ausgebildet sein. Zu diesem Zweck ist die Messsonde zusätzlich mit einer Messelektrode, beispielsweise mit einer pH-Elektrode auszustatten. Vorzugsweise ist dann die Messelektrode in an sich bekannter Weise als zentrisches Längsrohr innerhalb einer ringförmig ausgebildeten Bezugselektrode angeordnet, wie beispielsweise der Figur 4 der DE 3405431 C2 entnehmbar ist.

Das Verfahren zur Bestimmung einer Restbetriebsdauer wird nachfolgend anhand der Messsonde gemäss der Figur 2 erläutert, die Anwendung bei anderen gattungsgleichen Messsonden erfolgt analog.

- 5 Bei der Verwendung der Messsonde wird das primäre Bezugselement 106 in an sich bekannter Weise für eine bestimmungsgemässe potentiometrische Messung, beispielsweise zur Prozessüberwachung und/oder Prozesssteuerung, eingesetzt. Dabei sollte das Potential V_1 der Primärelektrode 122, welches ja als Bezugspotential für die besagte Messung dient, möglichst konstant sein. Dies ist jedoch insbesondere
10 dann nicht mehr der Fall, wenn die Verarmungsfront 148 bei der Primärelektrode 122 angekommen ist. Um das Auftreten dieses unerwünschten Ereignisses mit einer angemessenen Vorwarnzeit zu erkennen, wird das Potential V_2 der Sekundärelektrode 140 bzw. die Potentialdifferenz $V_{12} = V_1 - V_2$ überwacht. Die Überwachung von V_{12} kann kontinuierlich oder in zeitlichen Abständen, beispielsweise periodisch, erfolgen.

15

Die Figur 4 zeigt beispielhaft die Verläufe der Potentiale V_1 und V_2 sowie der Potentialdifferenz V_{12} als Funktion der Betriebsdauer t der in der Figur 2 dargestellten Messsonde. Dabei können drei aufeinanderfolgende Zeitbereiche A, B und C unterschieden werden, welche sich wie folgt erklären lassen.

20

- Kurz nach der zum Zeitpunkt $t = 0$ erfolgten Inbetriebnahme der neuen bzw. regenerierten Messsonde befindet sich die Verarmungsfront 148 in unmittelbarer Nähe der Öffnung 112. Falls die Primärelektrode 122 und die Sekundärelektrode 140 im wesentlichen identisch aufgebaut sind, sind deren Potentiale V_1 und V_2 annähernd
25 gleich und die Potentialdifferenz V_{12} ist vernachlässigbar klein. In der Praxis wird jedoch aufgrund gewisser Unterschiede zwischen Primär- und Sekundärelektrode bereits anfänglich eine zumindest geringfügige Potentialdifferenz V_{12} vorliegen. Im Beispiel der Figur 4 sind anfänglich sowohl V_1 als auch V_2 negativ, wobei die Potentialdifferenz V_{12} einen negativen Wert V_A hat. Solange sich die Verarmungsfront 148 im
30 Bereich zwischen der Öffnung 112 und der Sekundärelektrode 140 befindet, bleiben die Potentiale V_1 und V_2 wie auch die Potentialdifferenz V_{12} im wesentlichen konstant. Diese Situation entspricht dem Zeitbereich A der Figur 4.

Wenn die Verarmungsfront nach einer gewissen Betriebsdauer in die Nähe der Sekundärelektrode 140 gelangt ist, beginnt sich das Potential V_2 der Sekundärelektrode zu verändern und nimmt nach dem Passieren der Verarmungsfront einen neuen, annähernd konstanten Wert an, wobei dieser im gezeigten Beispiel positiv ist. Der entsprechende Zeitverlauf der Potentialdifferenz V_{12} zeigt einen ersten sprunghaften Übergang vom anfänglichen Wert V_A auf einen Wert V_B . In der Folge bleibt die Potentialdifferenz V_{12} im Zeitraum B im wesentlichen konstant. Die Verarmungsfront 148 befindet sich in diesem Zeitraum zwischen der Sekundärelektrode 140 und der Primärelektrode 122, was der in der Figur 2 dargestellten Situation entspricht.

Wenn die Verarmungsfront 148 die Primärelektrode 122 erreicht, führt sie dort zu einer Veränderung des Potentials V_1 welches im gezeigten Beispiel sprunghaft zunimmt. Als Folge hiervon findet eine entsprechende Veränderung der Potentialdifferenz V_{12} statt, welche im Beispiel der Figur 4 einen zweiten sprunghaften Übergang vom Wert V_B auf den Wert V_C beinhaltet.

Aus obigem ist erkennbar, dass das Auftreten der ersten sprunghaften Veränderung der Potentialdifferenz V_{12} auf das Eintreffen der Verarmungsfront bei der Sekundärelektrode hinweist und demnach als Vorankündigung der unerwünschten Potentialveränderung an der Primärelektrode herangezogen werden kann. Diese Vorankündigung erfolgt mit einer Vorankündigungszeit, die im wesentlichen dem Zeitintervall B entspricht. Das Zeitintervall B hängt einerseits vom Längsversatz L der beiden Bezugselemente und andererseits von der Geschwindigkeit ab, mit der die Verarmungsfront fortschreitet, wobei diese Geschwindigkeit sowohl von den Materialeigenschaften wie auch von den Betriebsbedingungen der Messsonde abhängt.

Beim Betrieb der Messsonde wird die Potentialdifferenz V_{12} auf Einhaltung eines vordefinierten Toleranzkriteriums überwacht, und bei Verletzung des Toleranzkriteriums wird die seit Inbetriebnahme der Messsonde verflossene Grundbetriebsdauer t_G ermittelt. Sinnvollerweise ist das Toleranzkriterium so anzusetzen, dass dessen Verletzung annähernd zu dem Zeitpunkt erfolgt, in dem die Verarmungsfront die Sekundärelektrode erreicht. Im Beispiel der Figur 4 wäre das Toleranzkriterium also derart anzusetzen, dass dessen Verletzung im Bereich der ersten sprunghaften Veränderung

der Potentialdifferenz V_{12} erfolgt. Nachdem die Grundbetriebsdauer t_G feststeht, wird daraus die Restbetriebsdauer Δt_R der Messsonde berechnet. Zweckmässigerweise ist die Berechnung der Restbetriebsdauer Δt_R so anzusetzen, dass bei deren Ablauf, d.h. zum Zeitpunkt $t_A = t_G + \Delta t_R$ die Verarmungsfront noch nicht bis zum primären Bezugselement vorgedrungen ist, d.h. dass eine unerwünschte Veränderung des Potentials V_1 noch nicht eingetreten ist. Im Beispiel der Figur 4 sollte also die Restbetriebsdauer Δt_R keinesfalls länger als der Zeitbereich B sein.

Für einen zuverlässigen Betrieb der Messsonde sollten nach Ablauf der Grundbetriebsdauer und jedenfalls spätestens nach Ablauf der Restbetriebsdauer geeignete Wartungsmassnahmen wie insbesondere ein Ersatz der Messsonde oder eine Regenerierung von deren Füllmasse vorgenommen werden. Vorzugsweise führt die Verletzung des Toleranzkriteriums zur Auslösung eines Warnsignals, beispielsweise in Form einer optischen und/oder akustischen Anzeige, mit der auf die Fälligkeit der Wartungsmassnahmen hingewiesen wird. Besonders vorteilhaft ist es, wenn zusammen mit dem Warnsignal eine Anzeige der Restbetriebsdauer erfolgt, da dies allenfalls erlaubt, vor Einleitung der Wartungsmassnahmen einen laufenden Prozess noch planungsgemäss abzuschliessen.

Im folgenden werden vorteilhafte operationelle Definitionen des Toleranzkriteriums und Prozeduren zur Berechnung der Restbetriebsdauer aufgezeigt. Diese beruhen unter anderem auf der Ermittlung zeitlicher Verläufe gewisser Beobachtungsgrössen. Obwohl diese Verläufe nachfolgend im Kontext kontinuierlicher Funktionen diskutiert werden, gelten die Aussagen sinngemäss auch für diskret abgetastete Funktionen. Insbesondere ist das nachfolgend verwendete Konzept der "zeitlichen Ableitung" im Kontext kontinuierlicher Funktionen als "Differentialquotient", im Kontext diskret abgetasteter Funktionen hingegen als "Differenzenquotient" zu verstehen. Analoges gilt für allfällige Signalglättungs- bzw. Signalfilterungsprozesse.

Grundsätzlich könnte als Verletzung des Toleranzkriteriums das Überschreiten oder das Unterschreiten eines vordefinierten Toleranzwertes der Potentialdifferenz V_{12} verwendet werden. Allerdings gilt zu berücksichtigen, dass je nach Bauart und individuellen Eigenschaften von Primär- und Sekundärelektrode die Potentialdifferenz an-

fänglich positiv oder negativ sein kann, überdies die besagte erste sprungartige Veränderung die Potentialdifferenz zu positiveren oder negativeren Werten bringen kann und darüber hinaus der Absolutbetrag $|V_{12}|$ der Potentialdifferenz zunehmen oder abnehmen kann. Dementsprechend ist es zweckmässig, den Absolutbetrag $|V_{12}|$ dahingehend zu überwachen, ob er aus einem vordefinierten Toleranzbereich austritt.

5 Prinzipiell kann der Toleranzbereich von vornherein durch Festlegung einer oberen Toleranzgrenze V_o und einer unteren Toleranzgrenze V_u definiert werden. Alternativ wird der Toleranzbereich jedoch an den anfänglichen Wert des Absolutbetrags $|V_{12}|$ der Potentialdifferenz angepasst. So ist im Beispiel der Figur 5 der Toleranzbereich

10 als Toleranzband definiert, welches den als $|V_A|$ bezeichneten anfänglichen Wert von $|V_{12}|$ als Mittelpunkt enthält. Die Grundbetriebsdauer t_G ergibt sich aus dem Zeitpunkt, in welchem $|V_{12}|$ aus dem Toleranzbereich austritt, wobei dies im Beispiel der Figur 5 der Zeitpunkt ist, in dem $|V_{12}|$ die obere Toleranzgrenze V_o überschreitet. Es muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass es insbesondere bei unterschiedlich

15 ausgebildeten Bezugselementen mit anfänglich deutlich unterschiedlichen Potentialen V_1 und V_2 möglich ist, dass das Eintreffen der Verarmungsfront bei der Sekundärelektrode zu einer Verringerung der Potentialdifferenz V_{12} führt. In einem solchen Fall würde die erste sprungartige Veränderung zu kleineren Werten des Absolutbetrags $|V_{12}|$ der Potentialdifferenz führen und könnte somit ein Unterschreiten der unteren

20 Toleranzgrenze V_u bewirken.

Als weitere Möglichkeit für die Bestimmung der Grundbetriebsdauer t_G kann die erste zeitliche Ableitung V_{12}' der Potentialdifferenz bzw. deren Absolutbetrag $|V_{12}'|$ herangezogen werden. Bekanntlich ist die erste zeitliche Ableitung einer Funktion ein Mass

25 für die zeitliche Veränderungsrate dieser Funktion, so dass die erste zeitliche Ableitung bei annähernd konstanten Funktionswerten im wesentlichen Null ist und im Bereich einer sprungartigen Veränderung der Funktion einen Extremalwert durchläuft. Der Absolutbetrag der ersten zeitlichen Ableitung durchläuft dabei unabhängig von der Richtung der sprungartigen Veränderung der Funktion einen Maximalwert. Die Fi-

30 gur 6 zeigt den Verlauf des Absolutbetrags $|V_{12}'|$ der ersten zeitlichen Ableitung der Potentialdifferenz für einen Zeitausschnitt in der Nähe der ersten sprungartigen Veränderung der Potentialdifferenz V_{12} wobei der Maximalwert von $|V_{12}'|$ der steilsten Stelle im Sprunggebiet der Potentialdifferenz entspricht. Zweckmässigerweise wird

als Verletzung des Toleranzkriteriums das Überschreiten eines vordefinierten Toleranzwertes V_0' durch den Absolutbetrag $|V_{12}'|$ der ersten zeitlichen Ableitung der Potentialdifferenz verwendet. Die Verletzung des Toleranzkriteriums kann aber beispielsweise auch so definiert werden, dass der Absolutbetrag $|V_{12}'|$ der ersten zeitlichen Ableitung der Potentialdifferenz zunächst einen ersten Toleranzwert V_0' überschreiten und danach einen zweiten Toleranzwert V_U' unterschreiten muss.

Aus dem vorangehenden ist ohne weiteres ersichtlich, dass anstelle des Absolutbetrags $|V_{12}'|$ der ersten zeitlichen Ableitung der Absolutbetrag $|V_{12}''|$ der zweiten zeitlichen Ableitung der Potentialdifferenz herangezogen werden kann. Die Figur 7 zeigt den Verlauf des Absolutbetrags $|V_{12}''|$ der zweiten zeitlichen Ableitung der Potentialdifferenz wiederum für einen Zeitausschnitt in der Nähe der ersten sprunghaften Veränderung der Potentialdifferenz V_{12} wobei der zwischen zwei Maximalwerten von $|V_{12}''|$ liegende Minimalwert dem Wendepunkt des zeitlichen Verlaufs der Potentialdifferenz in deren Sprunggebiet entspricht. Zweckmässigerweise wird als Verletzung des Toleranzkriteriums das Überschreiten eines vordefinierten Toleranzwertes V_0'' durch den Absolutbetrag $|V_{12}''|$ der zweiten zeitlichen Ableitung der Potentialdifferenz verwendet. Wie bereits oben ausgeführt, kann allerdings auch das Durchlaufen von zwei oder mehreren Toleranzwerten verwendet werden.

Grundsätzlich könnte die Restbetriebsdauer Δt_R unabhängig von der ermittelten Grundbetriebsdauer t_G angesetzt werden, beispielsweise indem eine vordefinierte Erfahrungsgrösse verwendet wird. Wesentlich vorteilhafter ist es jedoch, wenn die Restbetriebsdauer Δt_R anhand der Grundbetriebsdauer t_G beispielsweise durch Multiplikation mit einem vordefinierten Multiplikator m berechnet wird. Damit lassen sich insbesondere die herrschenden Betriebsbedingungen berücksichtigen, welche beispielsweise ein besonders schnelles oder ein besonders langsames Fortschreiten der Verarmungsfront bewirken können.

Der Wert des Multiplikators m ist so zu wählen, dass nach Ablauf der damit berechneten Restbetriebsdauer die Verarmungsfront noch nicht bis zum primären Bezugselement vorgedrungen ist. Insbesondere kann als obere Grenze für den Multiplikator m näherungsweise das Wegstreckenverhältnis L_{21}/L_{02} der Wegstrecke L_{21} von Se-

kundärelektrode 140 zu Primärelektrode 122 bezogen auf die Wegstrecke L_{02} von der Öffnung 112 bis zur Sekundärelektrode 140 verwendet werden. Der hier verwendete Begriff "Wegstrecke" stimmt nicht notwendigerweise exakt mit dem geometrischen Abstand zwischen den betreffenden Stellen überein, sondern stellt vielmehr die entsprechende Länge des von der Verarmungsfront 148 zurückgelegten Weges dar. Aus Sicherheitsgründen sollte der Multiplikator m kleiner als das besagte Wegstreckenverhältnis, beispielsweise 90% hiervon, gewählt werden. Selbstverständlich kann der Multiplikator auch aufgrund von Erfahrungswerten bestimmt werden.

- 10 Eine zusätzliche Absicherung gegenüber einem Betrieb der Messsonde nach unmerkter Veränderung des Potentials V_1 am primären Bezugselement lässt sich anhand eines Alarmkriteriums erreichen, dessen Einhaltung nach erfolgter Verletzung des Toleranzkriteriums überwacht wird. Indem bei Verletzung des Alarmkriteriums die Restbetriebsdauer auf Null gesetzt, kann dem Benutzer bzw. der massgeblichen
- 15 Steuerung mitgeteilt werden, dass die Messsonde keine zuverlässigen Ergebnisse mehr liefert. Insbesondere kann ein Alarmsignal ausgelöst werden, welches zur umgehenden Einleitung der erforderlichen Wartungsmassnahmen auffordert. Die operationellen Definitionen des Alarmkriteriums sind analog zu denjenigen des Toleranzkriteriums zu wählen, denn es ist in gleicher Weise eine sprungartige Veränderung
- 20 der Potentialdifferenz V_{12} festzustellen. Dementsprechend kann die Potentialdifferenz selbst oder deren erste oder zweite zeitliche Ableitung, jeweils als Absolutbetrag, verwendet werden.

Besonders vorteilhaft ist die Überwachung auf Einhaltung des Alarmkriteriums, wenn

25 die Berechnung der Restbetriebsdauer Δt_R unsicher erscheint, beispielsweise wenn für die Wahl des Multiplikators m keine Erfahrungswerte bestehen oder wenn aufgrund wechselnder oder unbekannter Betriebsbedingungen die Geschwindigkeit der Verarmungsfront variabel oder unbekannt ist.

- 30 Zweckmässig ist die Überwachung auf Einhaltung des Alarmkriteriums auch bei Vorversuchen mit einem bestimmten Messsonden-Typ, bei welchen die Messsonde ungeachtet der bei Verletzung des Toleranzkriteriums ermittelten Restbetriebsdauer bis

zur Verletzung des Alarmkriteriums weiter betrieben wird, um dadurch Erfahrungswerte für die Berechnungsweise der Restbetriebsdauer zu gewinnen.

Die in den Figuren 4 bis 7 dargestellten Zeitverläufe sind insofern idealisiert, als bei gewissen Anwendungen zusätzlich eine fluktuierende bzw. rauschende Komponente hinzukommt. Dieser störende Signalanteil wird bei der Bildung der zeitlichen Ableitung verstärkt, d.h. das Signal-zu-Rausch-Verhältnis wird mit zunehmend höheren zeitlichen Ableitungen schlechter. Um zu vermeiden, dass eine momentane Fluktuation der überwachten Grösse $|V_{12}|$ bzw. $|V_{12}'|$ bzw. $|V_{12}''|$ eine vorzeitige Verletzung des Toleranz- oder Alarmkriteriums hervorruft, ist es zweckmässig, beim Überwachen der Potentialdifferenz eine Signalfilterung vorzunehmen. Je nach Messart kann diese Filterung analog oder digital erfolgen.

Aus dem Vorangehenden wird deutlich, dass die erfindungsgemässe Vorrichtung zur Prozessüberwachung und/oder zur Prozesssteuerung verwendbar ist. Dabei trägt die Bestimmung der Restbetriebsdauer der potentiometrischen Messsonde wesentlich zur Prozesssicherheit bei, indem sich ein durch die Elektrolytverarmung ergebender Messfehler anhand der Restbetriebsdauer vermeiden lässt.

Bezugszeichenliste

	2	Gehäuse
	4	Hohlraum von 2
5	6	primäres Bezugselement
	8	sekundäres Bezugselement
	10	Elektrolyt
	12	Öffnung von 2
	14	Endbereich von 2
10	16	Füllmasse
	18	Patrone von 6
	20	Primärelektrode
	22	chlorierter Silberdraht von 20
	24	Primärelektrolyt
15	26	offenes Ende von 18
	28	Zuleitung für 20
	30	Steckkontakt für 28
	32	Kopfteil von 2
	34	Dichtung von 18
20	36	Patrone von 8
	38	offenes Ende von 36
	40	Sekundärelektrode
	42	chlorierter Silberdraht von 40
	44	Sekundärelektrolyt
25	46	Zuleitung für 40
	48	Steckkontakt für 46
	50	Dichtung von 36
	52	Verarmungsfront
	54	verarmter Teil von 16
30	56	nicht verarmter Teil von 16
	102	Gehäuse
	104	Hohlraum von 102
	106	primäres Bezugselement
	108, 108a	sekundäres Bezugselement

	110	Elektrolyt
	112	Öffnung von 102
	114	Endbereich von 102
	116	Füllmasse
5	118	Innenrohr
	120	offenes Ende von 118
	122	Primärelektrode
	124	chlorierter Silberdraht von 122
	126	Primärelektrolyt
10	128	chlorierter Endabschnitt von 124
	130	verschlossenes Ende von 118
	132	Zuleitung für 122
	134	Kopfteil von 102
	136	Dichtung von 102
15	138	Steckkontakt für 132
	140, 140a	Sekundärelektrode
	142, 142a	chlorierter Silberdraht von 140
	144	Zuleitung für 140
	146	Steckkontakt für 144
20	148	Verarmungsfront
	A	Längsachse von 2
	L	Längsversatz zwischen 6 und 8
	V_1	Potential der Primärelektrode
	V_2	Potential der Sekundärelektrode

Patentansprüche

1. Verfahren zur Bestimmung einer Restbetriebsdauer einer potentiometrischen Messsonde mit einem Elektrolyten sowie einem primären Bezugselement und einem sekundären Bezugselement, welche derart angeordnet sind, dass eine von einer Öffnung der Messsonde ausgehend fortschreitende Verarmung des Elektrolyten das sekundäre Bezugselement vor dem primären Bezugselement erreicht, dadurch gekennzeichnet, dass die zwischen primärem Bezugselement und sekundärem Bezugselement vorliegende Potentialdifferenz (V_{12}) auf Einhaltung eines vordefinierten Toleranzkriteriums überwacht wird und bei Verletzung des Toleranzkriteriums eine seit Inbetriebnahme der Messsonde verflossene Grundbetriebsdauer (t_G) ermittelt und daraus die Restbetriebsdauer (Δt_R) der Messsonde berechnet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine Verletzung des Toleranzkriteriums zur Auslösung eines Warnsignals führt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Potentialdifferenz (V_{12}) im wesentlichen kontinuierlich überwacht wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Potentialdifferenz (V_{12}) in zeitlichen Abständen überwacht wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass beim Überwachen der Potentialdifferenz (V_{12}) eine Signalfilterung vorgenommen wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Verletzung des Toleranzkriteriums der Austritt des Absolutbetrages ($|V_{12}|$) der Potentialdifferenz aus einem vordefinierten Toleranzbereich verwendet wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Verletzung des Toleranzkriteriums das Durchschreiten eines oder mehrerer vor-

definierter Toleranzwerte durch den Absolutbetrag ($|V_{12}'|$) der ersten zeitlichen Ableitung der Potentialdifferenz verwendet wird.

- 5 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Verletzung des Toleranzkriteriums das Durchschreiten eines oder mehrerer vordefinierter Toleranzwerte durch den Absolutbetrag der zweiten zeitlichen Ableitung ($|V_{12}''|$) der Potentialdifferenz verwendet wird.
- 10 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Restbetriebsdauer (Δt_R) durch Multiplikation der Grundbetriebsdauer (t_G) mit einem vordefinierten Multiplikator (m) berechnet wird.
- 15 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Potentialdifferenz (V_{12}) nach erfolgter Verletzung des Toleranzkriteriums auf Einhaltung eines vordefinierten Alarmkriteriums überwacht und bei Verletzung des Alarmkriteriums die Restbetriebsdauer (Δt_R) auf Null gesetzt wird.
- 20 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass eine Verletzung des Alarmkriteriums zur Auslösung eines Alarmsignals führt.
- 25 12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass als Verletzung des Alarmkriteriums der Austritt des Absolutbetrages ($|V_{12}|$) der Potentialdifferenz aus einem vordefinierten Alarmbereich verwendet wird.
- 30 13. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass als Verletzung des Alarmkriteriums das Durchschreiten eines oder mehrerer vordefinierter Alarmwerte durch den Absolutbetrag ($|V_{12}'|$) der ersten zeitlichen Ableitung der Potentialdifferenz verwendet wird.
14. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass als Verletzung des Alarmkriteriums das Durchschreiten eines oder mehrerer vordefinierter Alarmwerte durch den Absolutbetrag der zweiten zeitlichen Ableitung ($|V_{12}''|$) der Potentialdifferenz verwendet wird.

15. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, welche aufweist:

- a) eine potentiometrische Messsonde, mit einen Elektrolyten sowie einem primären Bezugselement und einem sekundären Bezugselement, welche derart angeordnet sind, dass eine von einer Öffnung der Messsonde ausgehend fortschreitende Verarmung des Elektrolyten das sekundäre Bezugselement vor dem primären Bezugselement erreicht;
- b) Zeiterfassungsmittel zur Erfassung einer seit Inbetriebnahme der Messsonde verflossenen Betriebsdauer (t);
- c) Überwachungsmittel zur Überwachung der zwischen primärem Bezugselement und sekundärem Bezugselement vorliegenden Potentialdifferenz (V_{12});
- d) Rechenmittel zur Berechnung einer Restbetriebsdauer (t_R) der Messsonde.

16. Verwendung der Vorrichtung nach Anspruch 15 zur Prozessüberwachung und/oder Prozesssteuerung.

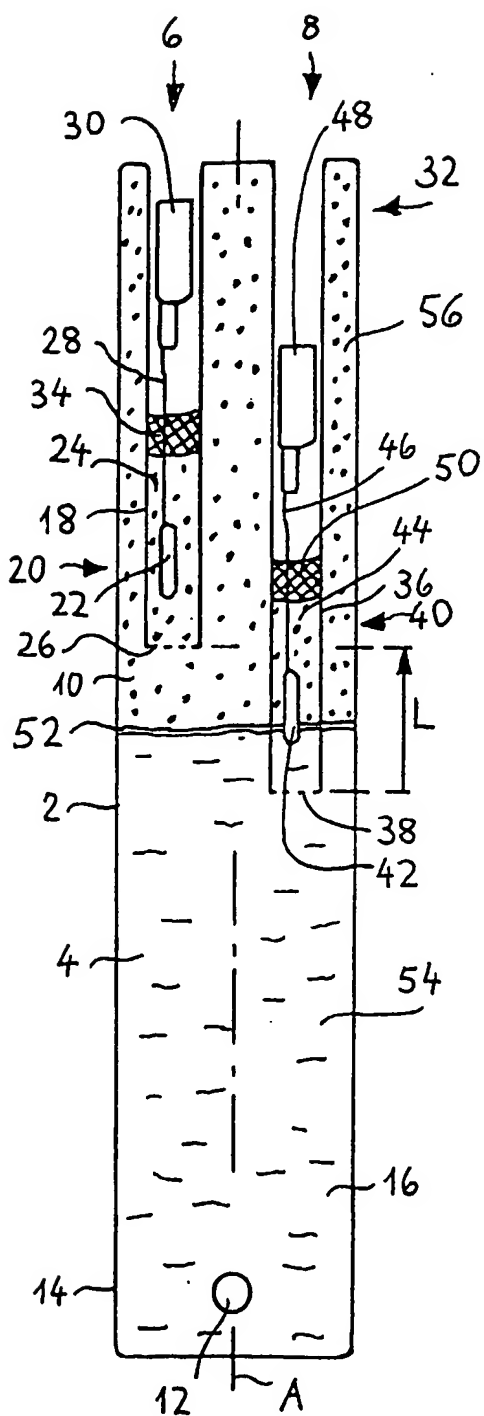


Fig. 1

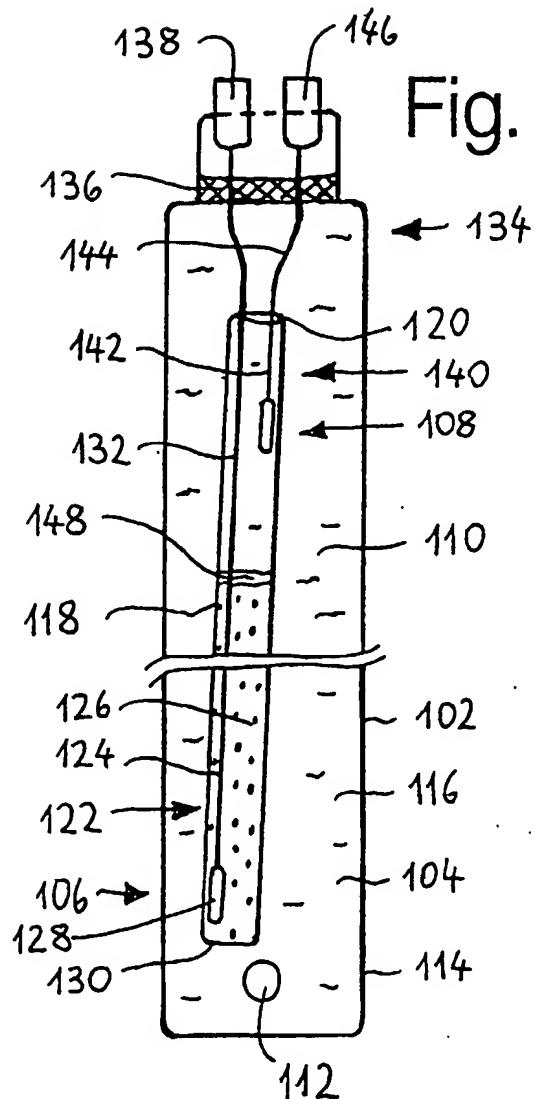
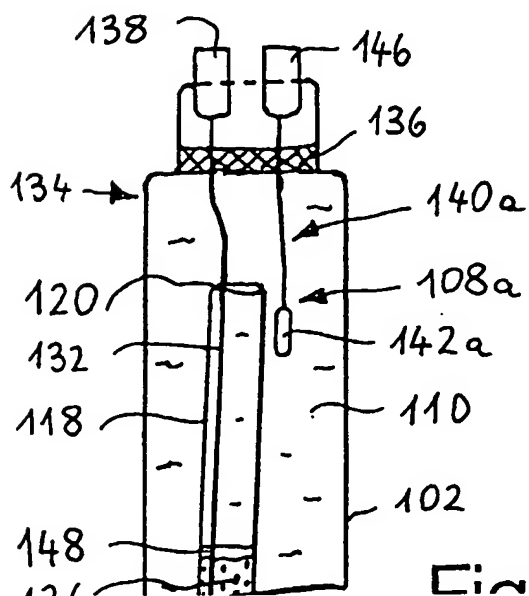


Fig. 2



צִיָּוָה

2/3

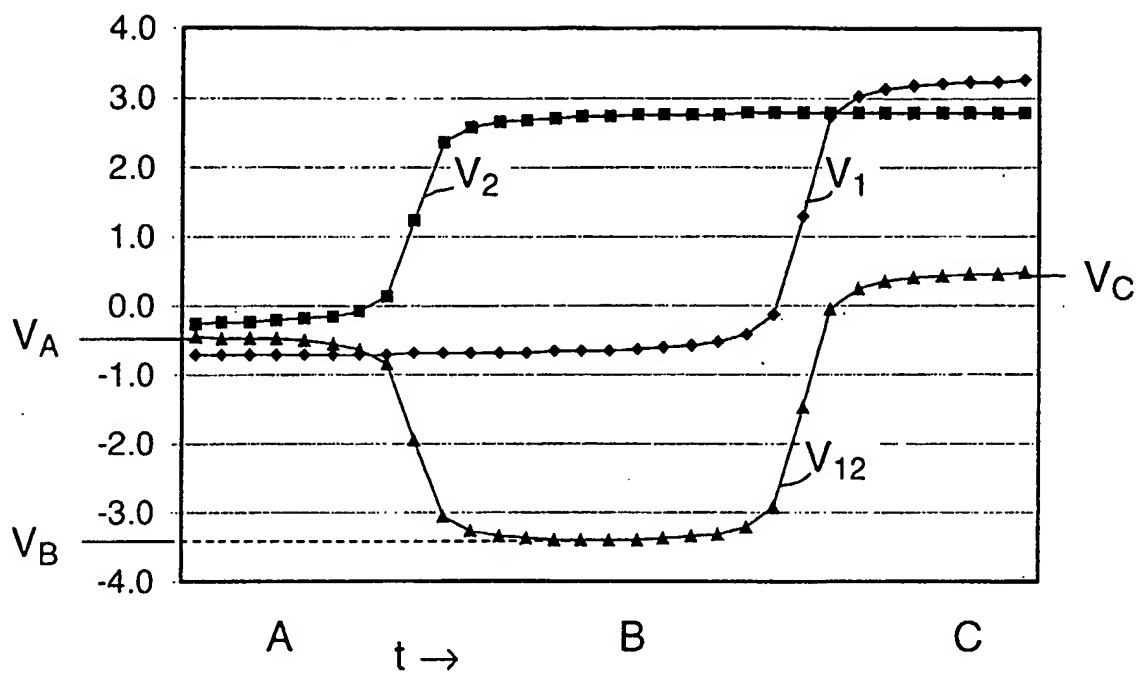


Fig. 4

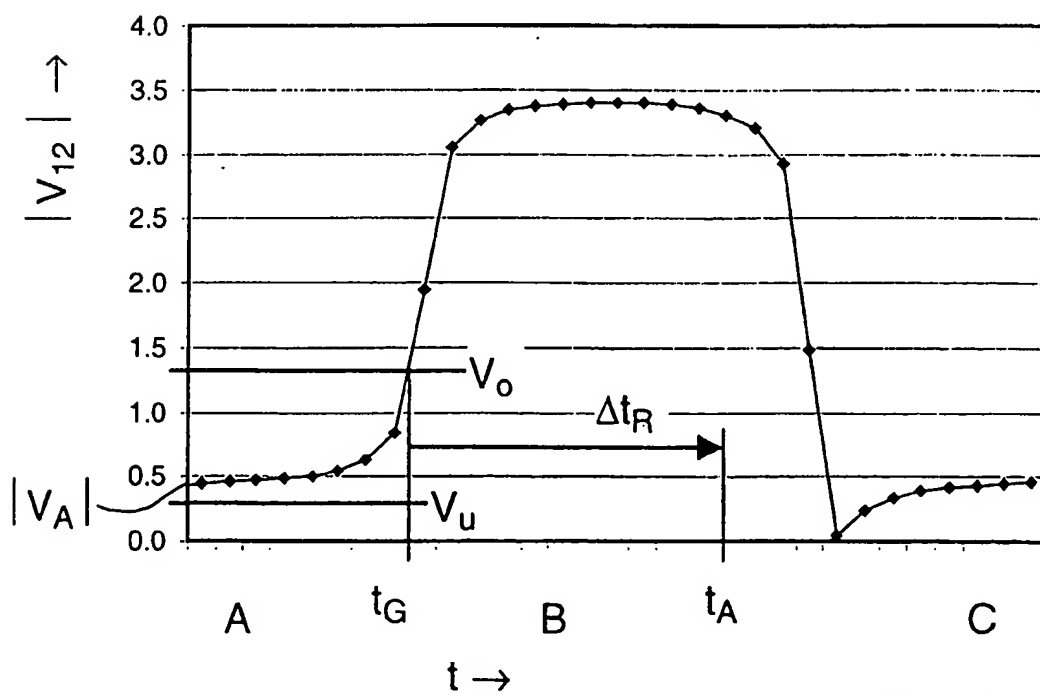


Fig. 5

3/3

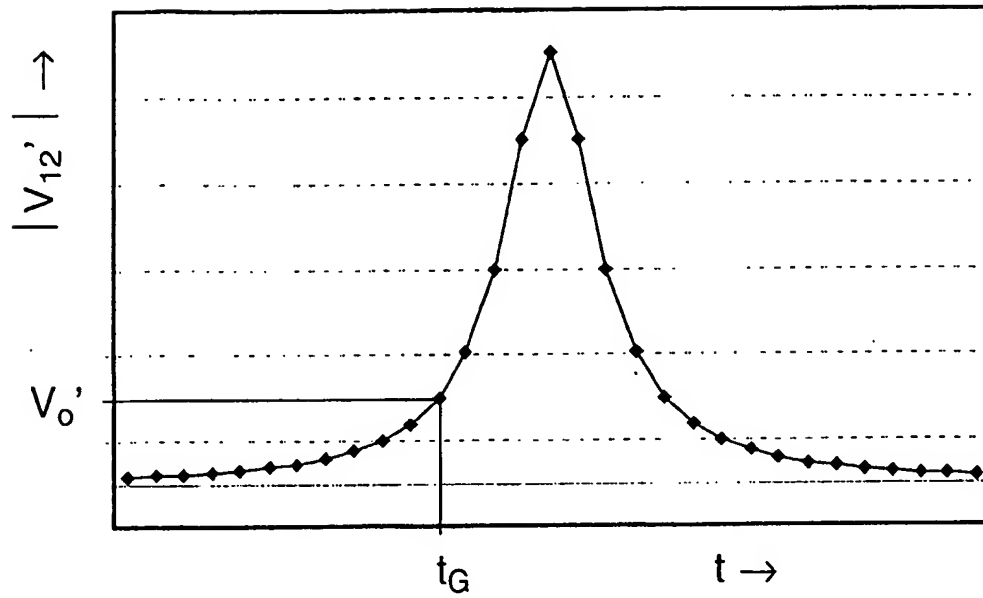


Fig. 6

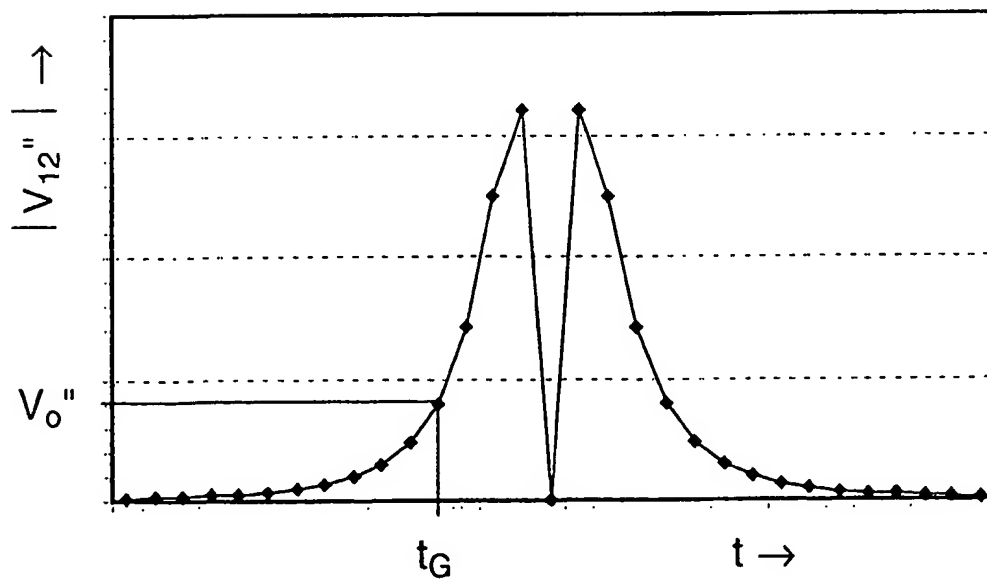


Fig. 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

ational Application No

PCT/IB 01/02330

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 G01N27/416 G01N27/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	DE 100 36 039 A (METTLER TOLEDO GMBH GREIFENSEE) 7 February 2002 (2002-02-07) paragraphs '0017!', '0031! ----	1, 3, 4, 15, 16
A	DE 34 05 431 A (PROTON AG) 28 March 1985 (1985-03-28) cited in the application abstract ----	1, 15, 16
A	DE 195 10 574 C (TESTO GMBH & CO) 5 June 1996 (1996-06-05) the whole document ----	1
A	EP 0 419 769 A (METTLER TOLEDO AG) 3 April 1991 (1991-04-03) column 6, line 11-15 ----- -/--	1, 2

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 May 2002

Date of mailing of the international search report

22/05/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Brison, O

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

National Application No
PCT/IB 01/02330

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 241 601 A (YOKOGAWA ELECTROFACT BV) 21 October 1987 (1987-10-21) abstract ---	1
A	EP 0 161 673 A (WTW WEILHEIM) 21 November 1985 (1985-11-21) abstract ---	1
A	US 4 189 367 A (CONNERY JAMES G ET AL) 19 February 1980 (1980-02-19) claim 1 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/IB 01/02330

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10036039	A	07-02-2002	DE 10036039 A1	07-02-2002
			CN 1338629 A	06-03-2002
			EP 1176419 A2	30-01-2002
			US 2002011422 A1	31-01-2002
DE 3405431	A	28-03-1985	CH 661128 A5	30-06-1987
			DE 3405431 A1	28-03-1985
			GB 2148512 A ,B	30-05-1985
			JP 1757589 C	20-05-1993
			JP 4049910 B	12-08-1992
			JP 60073350 A	25-04-1985
			US 4959138 A	25-09-1990
DE 19510574	C	05-06-1996	DE 19510574 C1	05-06-1996
			EP 0733899 A2	25-09-1996
			JP 3046937 B2	29-05-2000
			JP 8271470 A	18-10-1996
			US 5733436 A	31-03-1998
EP 0419769	A	03-04-1991	CH 678978 A5	29-11-1991
			EP 0419769 A2	03-04-1991
EP 0241601	A	21-10-1987	EP 0241601 A1	21-10-1987
			DE 3668991 D1	15-03-1990
			JP 1818751 C	27-01-1994
			JP 5029263 B	28-04-1993
			JP 62242849 A	23-10-1987
			US 4777444 A	11-10-1988
EP 0161673	A	21-11-1985	DE 3418034 A1	21-11-1985
			AT 68883 T	15-11-1991
			DE 3584466 D1	28-11-1991
			DK 204985 A ,B,	16-11-1985
			EP 0161673 A2	21-11-1985
US 4189367	A	19-02-1980	DE 2942238 A1	30-04-1980
			FR 2439400 A1	16-05-1980
			GB 2034484 A ,B	04-06-1980

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen

PCT/IB 01/02330

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 G01N27/416 G01N27/30

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 G01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
E	DE 100 36 039 A (METTLER TOLEDO GMBH GREIFENSEE) 7. Februar 2002 (2002-02-07) Absätze '0017!', '0031! ---	1, 3, 4, 15, 16
A	DE 34 05 431 A (PROTON AG) 28. März 1985 (1985-03-28) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung ---	1, 15, 16
A	DE 195 10 574 C (TESTO GMBH & CO) 5. Juni 1996 (1996-06-05) das ganze Dokument ---	1
A	EP 0 419 769 A (METTLER TOLEDO AG) 3. April 1991 (1991-04-03) Spalte 6, Zeile 11-15 ---	1, 2
-/--		



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. Mai 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

22/05/2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Brison, O

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 241 601 A (YOKOGAWA ELECTROFACT BV) 21. Oktober 1987 (1987-10-21) Zusammenfassung ---	1
A	EP 0 161 673 A (WTW WEILHEIM) 21. November 1985 (1985-11-21) Zusammenfassung ---	1
A	US 4 189 367 A (CONNERY JAMES G ET AL) 19. Februar 1980 (1980-02-19) Anspruch 1 -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

ationales Aktenzeichen

PCF/IB 01/02330

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10036039	A	07-02-2002	DE 10036039 A1	07-02-2002
			CN 1338629 A	06-03-2002
			EP 1176419 A2	30-01-2002
			US 2002011422 A1	31-01-2002
DE 3405431	A	28-03-1985	CH 661128 A5	30-06-1987
			DE 3405431 A1	28-03-1985
			GB 2148512 A ,B	30-05-1985
			JP 1757589 C	20-05-1993
			JP 4049910 B	12-08-1992
			JP 60073350 A	25-04-1985
			US 4959138 A	25-09-1990
DE 19510574	C	05-06-1996	DE 19510574 C1	05-06-1996
			EP 0733899 A2	25-09-1996
			JP 3046937 B2	29-05-2000
			JP 8271470 A	18-10-1996
			US 5733436 A	31-03-1998
EP 0419769	A	03-04-1991	CH 678978 A5	29-11-1991
			EP 0419769 A2	03-04-1991
EP 0241601	A	21-10-1987	EP 0241601 A1	21-10-1987
			DE 3668991 D1	15-03-1990
			JP 1818751 C	27-01-1994
			JP 5029263 B	28-04-1993
			JP 62242849 A	23-10-1987
			US 4777444 A	11-10-1988
EP 0161673	A	21-11-1985	DE 3418034 A1	21-11-1985
			AT 68883 T	15-11-1991
			DE 3584466 D1	28-11-1991
			DK 204985 A ,B,	16-11-1985
			EP 0161673 A2	21-11-1985
US 4189367	A	19-02-1980	DE 2942238 A1	30-04-1980
			FR 2439400 A1	16-05-1980
			GB 2034484 A ,B	04-06-1980